

⑤1

Int. Cl.:

D 21 c, 9/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 55 b, 5/10

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 262 906

Aktenzeichen: P 22 62 906.7

Anmeldetag: 22. Dezember 1972

Offenlegungstag: 11. Oktober 1973

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 30. März 1972

③3

Land: Schweiz

③1

Aktenzeichen: 4798-72

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Verbesserung der entwässerungsbeschleunigenden Eigenschaften von Polyamidaminen, Polyätheraminen und Polyäthylenimininen in Cellulosefasersuspensionen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Sandoz AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Wirth, P., Dipl.-Ing.; Dannenberg, G.E.M., Dipl.-Ing.; Schmied-Kowarzik, V., Dr.; Weinhold, P., Dr.; Gudel, D., Dr.; Pat.-Anwälte, 6000 Frankfurt

⑦2

Als Erfinder benannt: Pummer, Helmut, Therwil, Basel (Schweiz)

DT 2 262 906

ORIGINAL COPY

Dr. P. ...  
8 Frankfurt/M., Gr. Eschenheimer Str. 39

Case 150-3379

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Verbesserung der entwässerungsbeschleunigenden Eigenschaften von Polyamidaminen, Polyätheraminen und Polyäthyleniminen bei der Papier-, Karton- und Pappeproduktion.

Bei der Erzeugung von Papier, Karton, Pappe etc. - nachfolgend kurz "Papier" bezeichnet - wird bekanntlich eine Cellulosefaser-suspension, die je nach dem gewünschten Erzeugnis mehr oder weniger hohe Anteile an Harzleim und mineralischen Bestandteilen

**BAD ORIGINAL**

2262906

(Fullstoffen) enthalten kann, auf einem kontinuierlich bewegten Sieb entwässert. Hierbei tropft das freie Wasser durch die Papierbahn hindurch ab, während alles übrige Wasser durch Absaugen und anschliessendes Trocknen, z.B. auf Trockenwalzen, entfernt wird. Ein wichtiger Faktor für die Papierherstellung ist die Geschwindigkeit, mit der das Wasser durch die Papierbahn hindurchgeht bzw. abgesaugt werden kann. Die Entwässerungsgeschwindigkeit der Cellulosefasersuspension hängt in hohem Masse von der Zusammensetzung der Suspension, vom Mahlgrad der Fasern und von der Maschenweite des Siebes ab. Durch Zusätze bestimmter Chemikalien kann man die Entwässerungsgeschwindigkeit steigern, ohne dass dadurch der Siebdurchfall erhöht wird. Schnelle Entwässerung bedeutet entweder geringere Trocknungskosten oder eine Produktionssteigerung.

Besonders interessant ist der Zusatz solcher Entwässerungsmittel bei der Verarbeitung von Altpapier bzw. hochgemahlenen Zellstoffen (Pergamentersatz), da hier die Entwässerung durch erhöhte Anteile an Feinstfasern und Schleimstoffen stark gehemmt wird.

Es ist bekannt, dass sich Zellstoffsuspensionen durch Zusatz von zweiwertigen Metallionen, besonders Kalziumchlorid, schneller und besser entwässern lassen (J.C. Mac Gugan, Paper

Trade Journal, Jan. 1962, S. 22). Dieses Phänomen beruht nach W.C. Cohen et al., Proc. Austr. Pulp Paper Ind. Techn. Assoc. Bd. 3 (1949), S. 72 auf der Neutralisation der anionischen Gruppen der Stofffasern durch positive Metallionen. Dadurch kommt es zur Bildung von Faseragglomeraten, die eine leichtere Entfernung des Wassers aus der Faserstoffsuspension gestatten.

Leider spielt bei diesem Verfahren die Wasserhärte eine bedeutende Rolle. So hat sich gezeigt, dass die Entwässerungswirkung mit steigender Härte abnimmt. Da aber die Papierhersteller meist auf Oberflächen- oder Grundwasser mit mittlerer oder höherer Wasserhärte angewiesen sind, ist die Anwendung von Kalziumchlorid auf wenige Fälle beschränkt, wo tatsächlich weiches Wasser vorhanden ist.

Nachteilig auf die entwässernde Wirkung von Kalziumchlorid wirkt sich ferner die Verwendung von Harzleim und Aluminiumsulfat aus, so dass ein wirtschaftliches Arbeiten damit nur bei ungeleimten Papieren gewährleistet ist. Hinzu kommt noch, dass bei Verwendung von Kalziumchlorid eine leicht erhöhte Korrosionsneigung bei Stahl und Messing gegenüber normalem Betriebswasser beobachtet wird.

BAD ORIGINAL

309841/0765

2262906

Aus der deutschen Patentschrift Nr. 1 169 131 ist ferner bekannt, dass Polymerisationsprodukte auf Basis von Aethylenimin, z.B. Polyäthylenimin, geeignet sind, die Entwässerung von Zellstoffsuspensionen zu beschleunigen. Die belgische Patentschrift Nr. 721 332 und die DOS 2 127 082 beschreiben, dass Polyamidamine bzw. Polyätheramine ebenfalls geeignet sind als Entwässerungsmittel verwendet zu werden. Alle diese Produkte besitzen neben anderen Effekten auch eine retendierende Wirkung und vermindern dadurch die Belastung der Wasserkreisläufe an Feststoffen (H. Wilfinger, Das Papier, Ed. 2 [1948], S. 265). Mit einer geringeren Abwasserbelastung ist im allgemeinen eine bessere Abwasserklärung verbunden, was den Papiermacher leichter in die Lage versetzt, die vom Gesetzgeber gemachten Auflagen bezüglich der Einleitung von Abwasser in die Vorfluter zu erfüllen.

Die genannten Entwässerungsmittel auf Basis von Polyäthylenimin, Polyamidamin oder Polyätheramin besitzen aber auch eine Reihe von Nachteilen. So hat sich gezeigt, dass Polyalkylenimine, Polyamidamine oder Polyätheramine empfindlich gegen Huminsäure, Wasserglas, Stärke, CMC und Schleimstoffe sind, d.h. ihre Wirksamkeit nimmt mit steigenden Mengen dieser störenden Verbindungen in wässriger Lösung ab.

309841/0765

BAD ORIGINAL

2262906

In zahlreichen Fällen ist der Papiermacher jedoch auf die Verwendung von Betriebswässer, die die obengenannten störenden Verbindungen enthalten, angewiesen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass, wenn man der Cellulosefasersuspension ausser dem Entwässerungsmittel auch Aluminiumsulfat und Bentonit, das vorzugsweise vorher aktiviert wurde, zugibt, so behält das Entwässerungsmittel praktisch seine ganze Wirksamkeit, auch in Gegenwart der obengenannten Störungsverbindungen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist also ein Verfahren zur Verbesserung der entwässerungsbeschleunigenden Eigenschaften bei Cellulosefaser-Suspensionen von Polyamidaminen, Polyätheraminen und Polyäthyleniminen in Gegenwart von der Entwässerung störenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Menge, bezogen auf den trockenen Papierstoff, von 1 bis 10 Gew.-% trockenes Bentonit und gegebenenfalls 0,5 bis 3 Gew.-% Aluminiumsulfat der Cellulosefaser-Suspension zugibt.

Die Entwässerungsbeschleuniger vom Typ Polyamidamin, Polyätheramin, Polyäthylenimin etc. werden wie sonst auch üblich in Mengen von 0,02 - 0,2 % Aktivsubstanz, bezogen auf trockenen Papierstoff, kurz vor dem Stoffauflauf zugesetzt. Besonders gut geeignet sind Polyamidamine, die gemäss der belgischen Patentschrift Nr. 721 332 erhalten werden.

309841/0765

BAD ORIGINAL

2262906

Vorzugsweise wird ein Bentonit, das durch Aktivierung von Montmorillonitartigen Tonmineralien mit einwertigen Kationen wie Na-, K-,  $\text{NH}_4$ - oder H-Ionen erhalten wurde, verwendet. Das so erhaltene Bentonit wird nachfolgend kurz als "Aktiv-Bentonit" bezeichnet.

Die wichtigsten Vorteile des erfindungsgemässen Verfahrens sind, dass bei Papierstoffen, bei denen durch die Anwesenheit störender Substanzen wie Huminsäure, Wasserglas, Stärke, CMC, Schleimstoffe kein entwässerungsbeschleunigender Effekt mit kationischen Polyelektrolyten erzielt werden könnte, nunmehr ebenfalls gute Entwässerungseffekte und hiemit eine Produktionssteigerung von 5-15 % und eine Verringerung des Siebdurchfalles um mehr als 100 %, erzielt werden.

Da der verwendete Bentonit gewichtsmässig fast vollständig im Papier zurückgehalten wird, ist das Verfahren besonders wirtschaftlich.

Als weitere Füllstoffe können den Fasersuspensionen die üblichen, in der Papierindustrie verwendeten silicat- oder sulfathaltigen Mineralien, wie Kaolin, China Clay, Talkum und Schwer-  
spat, sowie ferner auch Titandioxyd zugesetzt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann sowohl Anwendung finden für die Verarbeitung von Fasersuspensionen, die aus frischem Zellstoff erhalten wurden, als auch von solchen Suspensionen, die durch Wiederaufbereitung von Altpapier gewonnen wurden.

309841/0765

BAD ORIGINAL



2262906

Eine bevorzugte Anwendung ist bei der Kartonherstellung gegeben, wobei die Entwässerbarkeit der Mittelschicht auf den Rundsieben verbessert, sowie der Siebdurchfall vermindert wird.

Folgende Beispiele erläutern Ausführungsbeispiele der Erfindung. Die Prozente sind Gewichtsprozente und sind auf den trockenen Papierstoff bezogen.

Die Trübung des bei der Entwässerungsprüfung erhaltenen Filtrates wurde im Durchlichtverfahren mit einem Spektrophotometer bei 460  $\mu$  und einem Cuvettendurchmesser von 1 cm ermittelt (das Gerät wurde auf destilliertes Wasser = 100 eingeeicht).

Die Entwässerungsdauer wurde mit einem modifizierten Schopper-Riegler-Gerät ermittelt. Der erhaltene Wert wird als °SR bezeichnet.

Als Mass für die Entwässerungswirkung dient die Zeit, welche für den Austritt einer bestimmten Menge Filtrat aus einer ein Entwässerungsmittel enthaltenden Suspension von einer bestimmten Papierstoffzusammensetzung benötigt wird, im Vergleich zu derjenigen, die eine entsprechende Menge Filtrat aus einer hilfsmittelfreien Suspension benötigt. Die angewandte Prüfmethode ist im Merkblatt V/7/61 des "Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure" beschrieben.

BAD ORIGINAL

309841/0765



Beispiel 1

Ein Papierstoff mit 2 % Stoffdichte und einem Endmahlgrad von 50°SR bestehend aus 70 % Holzschliff (gebleicht), 30 % Sulfitzellstoff wurde unter Verwendung von huminsäurehaltigem Betriebswasser hergestellt.

Einem Teil dieses Papierstoffes wurden die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen Aktiv-Bentonit B 1 (Produkt der Firma Erbslöh, BRD) zugesetzt, welches folgendermassen aufbereitet war: In einem Turborührer wurde eine 10 %-ige Aufschlämmung hergestellt, die anschliessend mit Wasser auf 5 % verdünnt wurde. Vor der Verwendung wurde dann noch eine Quellungszeit von 14 Stunden eingehalten.

Nach Zugabe des Aktiv-Bentonites wurde 1 %  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  zugesetzt und die Entwässerungszeit ermittelt, indem zu 125 ml der beschriebenen Papierstoffsuspension die in der Tabelle 1 angegebenen Mengen Polyelektrolytlösung zugesetzt wurden.

In der Tabelle 1 werden drei in der Praxis viel verwendete Entwässerungsmittel mit und ohne die erfindungsgemässe Zugabe des Bentonits und des  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  verglichen.

TABELLE 1

Papierstoff	Polyelektrolyt											
	Cartaretin F			Cartaretin K			Polymin SN					
	Entw.	Tr.	0.10 % AS	Entw.	Tr.	0.15 % AS	Entw.	Tr.	0.10 % AS	Entw.	Tr.	0.15 % AS
unbehandelt	80	43	32.0	32.0	33.0	44.2	38.2	45.0	89.3	51.0	88.1	89.3
+ 1 % Al-Sulfat	98.2	79.5	96.5	78.2	99.2	80.0	99.8	81.9	103.4	82.0	98.2	99.5
+ 1 % Al-Sulfat + 5 % Bentonit	96.6	79.6	69.2	84.9	45.4	89.5	77.6	83.6	55.2	87.8	76.0	63.2
+ 1 % Al-Sulfat + 10 % Bentonit	120.8	77.1	68.4	84.4	40.7	92.2	-	-	-	-	-	-

2262906

2262906

Legende:

AS bedeutet Aktiv-Substanz

Entw. bedeutet Entwässerungsgeschwindigkeit

Tr. bedeutet Trübung

Cartaretin F ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Polyätheramin

Cartaretin K ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Polyamid-  
polyamin

Polymin SN ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Poly-  
äthylenimin

Beispiel 2

Von einem Altpapierstoff, welcher vorwiegend aus wasserglas-  
verklebten Wellpappen bestand und in einem Pulper aufgeschla-  
gen wurde, untersuchte man die erzielbaren Entwässerungseigen-  
schaften wie in Beispiel 1 beschrieben, mit und ohne Zusatz  
von Aktiv-Bentonit. Vor der Entwässerungsprüfung wurden dem  
Stoff noch 1 % Al-Sulfat, bzw. 2 %  $Al_2(SO_4)_3$  bezogen auf  
trockenes Fasermaterial, zugegeben.

Die erhaltenen Werte sind in der Tabelle 2 aufgezeigt. In der  
Tabelle 2 werden vier in der Praxis viel verwendete Entwässe-  
rungsmittel mit und ohne die erfindungsgemässe Zugabe des Ben-  
tonits und des  $Al_2(SO_4)_3$  verglichen.

309841/0765

BAD ORIGINAL

2262906

TABELLE 2

Papierstoff,	Polyelektrolyt										
	ohne			Cartaretin F			Cartaretin K		Polymn SN		Retaminol E
				0.12 % AS			0.16 % AS		0.12 % AS		0.12 % AS
	Entw.	Tr.	sek.	Entw.	Tr.	sek.	Entw.	Tr.	Entw.	Tr.	Entw.
unbehandelt	35.6	7.4		43.2	20.5	-	42.8	40.2	44.6	32.8	45.0
+ 1 % Al-Sulfat + 5 % Bentonit Bl(+)	55.9	12.5		59.9	35.7	-	33.0	63.5	-	-	-
+ 2 % Al-Sulfat + 5 % Bentonit Bl(+)	62.7	17.0		42.2	53.2	-	26.6	74.3	-	-	-
+ 2 % Al-Sulfat + 5 % Bentonit Bl(o)	39.0	11.9		44.1	30.5	36.5	21.0	63.7	20.2	62.1	39.1
											47.8

309841/0765

BAD ORIGINAL

2262906

Legende:

(+) = Aufbereitet wie in Beispiel 1 beschrieben

(o) = Trocken in Pulper eingestreut

AS                    bedeutet Aktiv-Substanz

Entw.                bedeutet Entwässerungsgeschwindigkeit

Tr.                    bedeutet Trübung

Cartaretin F ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Polyäther-  
polyamin

Cartaretin K ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Polyamid-  
polyamin

Polymin SN ist ein Polyelektrolyt auf Basis von Poly-  
äthylenimin

Retaminol E ist ein Polyelektrolyt auf Basis eines als  
Hydrochlorid vorliegenden Polyamins.

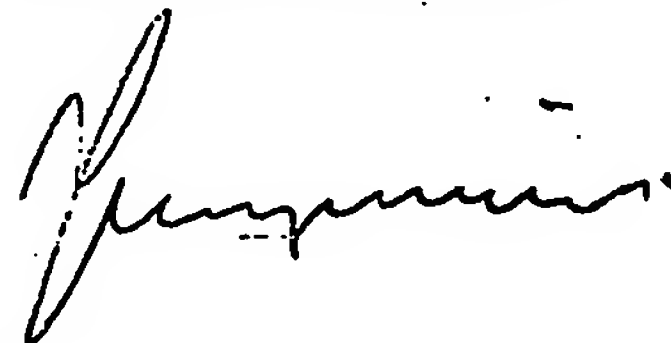
309841/0765

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Verbesserung der entwässerungsbeschleunigenden Eigenschaften von Polyamidaminen, Polyätheraminen und Polyäthylenimin in der Papier- und Kartonindustrie, in Gegenwart von der Entwässerung störenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Menge, bezogen auf den trockenen Papierstoff, zwischen 1 und 10 Gew.-% trockenen Bentonit und gegebenenfalls 0,5 bis 3 Gew.-% Aluminiumsulfat der Cellulosefasersuspension zugibt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bentonit, das durch Aktivierung von Montmorillonitartigen Tonmineralien mit einwertigen Kationen erhalten wurde, verwendet.
3. Papier und Karton, die gemäss dem Verfahren nach Patentansprüchen 1 und 2, hergestellt wurden.

Der Patentanwalt :



309841/0765

BAD ORIGINAL